

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3079382号
(P3079382)

(45) 発行日 平成12年8月21日(2000.8.21)

(24) 登録日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
10/40		10/40 Z
// H 0 1 M 4/02		4/02 C

請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平2-125558	(73) 特許権者	999999999 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成2年5月17日(1990.5.17)	(72) 発明者	八木 英美子 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平4-22066	(72) 発明者	吉野 彰 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(43) 公開日	平成4年1月27日(1992.1.27)	(74) 代理人	999999999 弁理士 豊田 善雄 (外1名)
審査請求日	平成9年2月27日(1997.2.27)	審査官	石井 淑久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ (Mは遷移金属の少なくとも一種を表わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 \leq z \leq 0.10$ の数であり、yの値は二種以上の遷移金属を用いる場合にはその合計値を示すものである。) を正極主活物質とし、リチウム・銅複合酸化物を正極副活物質とし、リチウムイオンをインターカレートし得る物質を負極とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は新規な二次電池に関し、特に過放電特性に優れた二次電池に関するものである。

【従来の技術】

従来より非水系二次電池は水溶液系電池に比べ高電

圧、高エネルギー密度であり自己放電に優れるなど大いに期待されている。特に特開昭55-13613号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-299056号公報等で開示されているリチウムと遷移金属、更に要すれば非遷移金属等からなる複合酸化物を正極活物質とする非水系二次電池は3V以上の高起電力が得られ極めてエネルギー密度が高く次世代の高性能二次電池として大いに期待されている。更にかかる複合酸化物を正極として用いた場合の特徴としてリチウム複合酸化物そのものが既にリチウムをイオンとして含有しており、負極活物質として必ずしも金属リチウムを用いなくても電池系を形成し得るという特徴をも有しており、安全性の面でも優れた電池としても期待されている。

【発明が解決しようとする課題】

このようにリチウムと遷移金属、更に要すれば非遷移

金属との複合酸化物を正極に用いた電池はすぐれた特性を有する可能性のある二次電池と言える。

通常、在来水溶液系二次電池であるニッケルカドミウム電池あるいは鉛蓄電池の場合は過放電をしても殆んど問題はない。

一方、非水系二次電池の場合、0Vまで過放電するといくら充電しても、もとの状態にはもどらない。この理由としては次のように考えられる。

電圧が0Vとなるまで放電するという事は、正極の容量もしくは負極の容量のいずれかが先に尽き、相手の放電電位まで、電位が引き下げられ、あるいは引き上げられて、電池全体としての電圧が0Vになるというものである。まず正極の容量が先に尽きる場合を考えると、放電が終了した時点では、正極の電位は、負極の電位まで引き下げられることになる。一般に非水系二次電池の正極活物質として使用される無機化合物はある電位以下、殆んどはリチウムに対して1V程度であるが、その電位以下になると結晶構造に変化を来し、再び充電しても、もとにもどらなくなる。

次に負極の容量が先に尽きた場合を考えると負極の電位は正極の放電電位に引き上げられることになる。この場合用いる正極の種類によって異なるがリチウムに対し3V以上、場合によっては4V近くまで引き上げられることになる。この場合負極活物質の劣化はもちろんのこと負極集電体、缶材、リードタブ材等の材料が電気化学的に溶解することになる。特に前述の一般式 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ で表わされるリチウム複合酸化物を正極として用いた場合その放電電位が高いが故にこの影響を著しく受ける。更には該リチウム複合酸化物を正極として用いた電池系は前述の如くその組立時においてリチウムイオンを含有した状態、即ち放電状態で組立てることができ、その初充電により負極にリチウム金属を析出させ負極活物質とすることができ、或いは他の組合せとしてその初充電により導電性高分子、炭素質材料等の陽イオンをインターカレートし得る物質を用いることも可能であり、これが大きな利点となっている。従って特にリチウム複合酸化物を正極として用いた場合には、正極及び負極活物質の各々の初充電時における電流効率の値の差が正極及び負極各々の充電容量を決めることとなる。一般にリチウム複合酸化物は初充電時においてもその電流効率は100%近い値を示し、負極の電流効率の値よりも大きいのが常である。このことは該電池系は負極容量律速の充放電サイクルを繰り返すこととなる。この事実は又、前記の過放電状態、即ち電池電圧が0Vになった時には負極の電位が正極の放電電位にまで引き上げられることを意味する。即ち前記ケースの後者、即ち負極の容量が先に尽きるケースにより電池性能の劣化をきたすこととなる。

従って、このリチウム複合酸化物を正極活物質を用いた電池も他の非水系二次電池と同様に過放電状態では使用できないこととなり、電池使用の際の大きな制約とな

る。

本発明はこのリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた電池の過放電特性の改良を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決する為に本発明は、 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ (Mは遷移金属の少なくとも一種を表わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 \leq z \leq 0.10$ の数であり、yの値は二種以上の遷移金属を用いる場合にはその合計値を示すものである。)を正極主活物質とし、リチウム・銅複合酸化物を正極副活物質とし、リチウムイオンをインターカレートし得る物質を負極とする非水系二次電池を提供せんとするものである。

〔作 用〕

前述の如く電池を0Vまで過放電した場合、正極、負極いずれかの容量が先に尽きることになるが、リチウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合には前記の理由により何も対策を施さなければ負極の容量が先に尽きることになり、前記の問題を起こすことになる。

このことは前記の如く初充電時におけるリチウム複合酸化物の正極アノード反応によるリチウムイオン放出量と該リチウムイオンの負極カソード反応による、導電性高分子、炭素質材料とのインターカレーション化合物形成量とのアンバランスから生じるものである。

かかるアンバランスを解消する為には初充電時にリチウム複合酸化物以外の副活物質からもリチウムイオンを放出させることが考えられる。

かかる副活物質に要求される特性としては、副活物質自体がリチウムイオンを放出した場合に放電電位を有さないか、又は放電電位を有していてもリチウムに対して3V以下、好ましくは2.7V以下の電位を有するものが好ましい。

本発明者らは、種々の物質について鋭意検討の結果、かかる正極副活物質としてリチウム・銅複合酸化物が極めて有用であり、極めて顕著な効果をもたらすことを見出した。

本発明で正極主活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ で示されるリチウム複合酸化物において、Mは遷移金属の少なくとも一種を表わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わす。Mは特に限定されるものではないがその一例を示せば、Co, Ni, Fe, Mn, V, Mo等が挙げられ、同じくNも特に限定されるものではないがAl, In, Sn等が挙げられる。その具体的な例をLiイオンを含有した状態、即ち放電状態で化学式で示せば LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.23}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.80}\text{Ni}_{0.17}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{V}_{0.11}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.83}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

又、xの値は充電状態、放電状態により変動し、その

範囲は $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。即ち充電によりリチウムイオンのデインターカレーションが起こり、 x の値は小さくなり、完全充電状態においては x の値は 0.05 に達する。又、放電によりリチウムイオンのインターカレーションが起こり x の値は大きくなり、完全放電状態においては x の値は 1.10 に達する。

又、 y の値は二種以上の遷移金属を用いる場合にはその合計値を示すものであり、 y の値は充電、放電により変動せず、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ の範囲である。 y の値が 0.85 未満及び 1.00 を越す場合にはサイクル性の低下、過電圧の上昇等の現象が発生し二次電池用活物質として十分な性能が得られず好ましくない。

又、 z の値は $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲であり、 z の値が 0.10 を越す場合には二次電池用活物質としての基本特性が損われ好ましくない。

かかる $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ は特開昭62-90863号公報等にあるような公知の方法により得ることができる。すなわち、 Li 、 M 、 N 各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等を混合せしめた後、空气中又は酸素雰囲気下において $600 \sim 950^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。

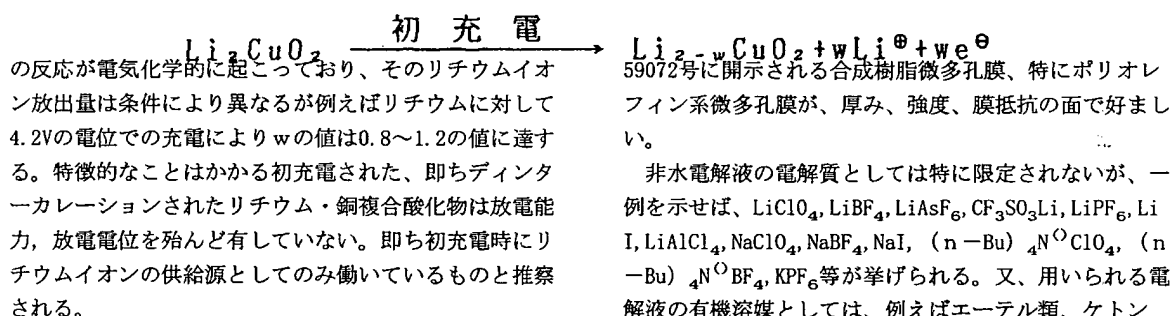
本発明で言うリチウム・銅複合酸化物とは、主構成

分としてリチウム及び銅からなる複合酸化物であり、本質的な構造を変化させない範囲において他元素を添加しても良い。

リチウム・銅複合酸化物の具体例を一例として示せば、 LiCuO 、 Li_2CuO_2 、 Li_3CuO_3 等が挙げられ、かかる複合酸化物は炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム等のリチウム化合物と炭酸銅、酸化銅、水酸化銅等の銅化合物等を混合し空气中、酸素雰囲気中等任意の条件下で $450^\circ\text{C} \sim 1,200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得ることができる。

ここで主物質である $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ と該リチウム・銅複合酸化物の配合比率は特に制限されないが、過放電特性、放電容量を考慮すれば、 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ 100重量部に対しリチウム・銅複合酸化物は1重量部以上、40重量部以下であることが好ましい。更に好ましくは5重量部以上、25重量部以下、より好ましくは5重量部以上、20重量部以下である。

かかるリチウム・銅複合酸化物の作用機構については未だ明確ではないが、この化合物そのものは初充電時において優れたリチウムイオン放出能力を有している。 Li_2CuO_2 の例で具体的に示せば



非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、 KPF_6 等が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。

これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等を

かかる特性に基き、本発明の組成に基く正極主物質及び正極副物質を用いた場合、前記の理由により、過放電時、即ち電池電圧が 0V になった場合にも、負極電位は条件により異なるが $1.5\text{V} \sim 3.5\text{V}$ の範囲に保持されており、過放電特性が著しく改善される。

本発明で用いられる負極活物質は特に限定されるものではないが、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子負極、ピッチ系カーボン、気相成長法炭素繊維等の炭素質材料等が挙げられる。

前記の如く炭素質材料等のリチウムイオンをインターカレートし得る物質を負極に用いた場合に優れた効果が発揮される。

本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本構成要素として、前記本発明の活物質を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液が挙げられる。セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、前述の如く、薄膜、大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭58-

あげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【発明の効果】

本発明の電池は従来の非水系電池の欠点であった過放電特性が飛躍的に改良され、小型電子機器用、電気自動車用等民生用、産業用の電源として極めて有用である。

【実施例】

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。

リチウム・銅複合酸化物の製造例

炭酸リチウムと酸化第2銅を2:1のモル比で混合した後、空气中で940℃にて18時間焼成することにより Li_2CuO_2 を得た。

この Li_2CuO_2 をボールミルにて平均粒径 15μ に粉碎して以下の実施例、比較例に用いた。

実施例1

LiCoO_2 を正極活物質とし、 Li_2CuO_2 を正極副活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし、各々 LiCoO_2 : Li_2CuO_2 :グラファイト:アセチレンブラック:フッ素ゴム=100:12:7.5:2.5:2の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして、Al箔に塗布乾燥したシートを正電極とし、ニードルコークス粉末を負極活物質とし、フッ素ゴムを結着剤とし、ニードルコークス:フッ素ゴム=95:5の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとしてNi箔に塗布乾燥したシートを負電極とし、Li金

属を参照極とし、第1図に示す電池を製造した。

なお、セパレーター3としてポリプロピレン不織布を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒(体積比=1:1)にホウフ化リチウムを1.0Mの濃度に調整した液を用いた。

この電池を定電圧4.2Vで5時間充電した後、1.0mA/cm²の定電流で終止電圧2.7V条件で放電した。この充放電サイクルを5回繰り返した後、過放電放置試験を行った。すなわち、5Ωの抵抗を介して正負端子を短絡状態にて1週間放置した。その後上記条件での充放電サイクルを5回繰り返した。この時の放電容量の変化を第2図に、過放電時の電圧変化を第3図に示す。第3図から明らかなようにセル電圧が0Vになった時点で負極電位は2.2Vを示していた。第2図から明らかなようにこの過放電テストによる容量の低下は全く見られていない。

比較例1

LiCoO_2 を正極主活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし、各々 LiCoO_2 :グラファイト:アセチレンブラック:フッ素ゴム=100:7.5:2.5:2の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとしてAl箔に塗布乾燥したシートを正電極とした他は実施例1と同じ電池を製造し、同様の評価を行った。結果を第1表、第4図、第5図に示す。

第5図から明らかなように、過放電時セル電圧が0Vになった時点で負極電位は3.9Vまで上昇していた。又、第4図から明らかなようにこの過放電テストにより容量は大幅に低下していた。

実施例2～11

実施例1において LiCoO_2 と Li_2CuO_2 の配合比を第1表に示す通りに変えた以外は全く同様の操作を行った。結果を併せて第1表に示す。

第 1 表

※1

	配合比 (重量ベース) $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_2\text{CuO}_2$	過放電時の 負極電位 (V)	容 量 mAh/gr	過放電後の 容量低下 (%)
比較例 1	100:0	3.90	149	15.3
実施例 2	100:3	3.80	147	8.5
実施例 3	100:5	3.71	148	5.3
実施例 4	100:8	2.74	146	0
実施例 5	100:11	2.20	144	0
実施例 6	100:14	2.08	140	0
実施例 7	100:17	2.06	103	1.5
実施例 8	100:20	2.05	91	1.1
実施例 9	100:30	2.02	60	0.8
実施例 10	100:40	2.00	53	0.5
実施例 11	100:50	1.86	28	1.4

※1 正極 1gr 当りの放電容量 (2.7Vcut 時)

実施例 12

実施例 1 において LiCoO_2 の代りに $\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.33}\text{O}_2$ を
用いた以外は全く同じ操作を行った。

実施例 13

実施例 1 において LiCoO_2 の代りに $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ を用

いた以外は全く同じ操作を行った。

結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	過放電時の 負極電位 (V)	放電容量 (mAh/正極 1gr)	過放電後の 容量低下
実施例 12	2.15	153	0
実施例 13	2.23	123	0

実施例 14

負極としてポリアセチレン負極を用いた他は実施例 1

と全く同じ操作を行った。ポリアセチレン負極の調製法は以下のとおりである。

N₂雰囲気下、内容積800mlのガラス容器にトルエン50mlを取り、テトラブトキシチタン6ml、トリエチルアルミニウム10mlを加えて触媒を調製した。容器を-78℃に冷却後、系内を排気し、容器壁面に触媒液を塗布し、アセチレンガスを導入した。直ちに壁面に膜状ポリアセチレンが生成し、15分放置後系内を排気した。トルエンで洗浄後0.5N-HCl-MeOHで5回洗浄した後、乾燥し取り出

した。

この膜状ポリアセチレンを250℃で5秒間熱処理した後用いた。

結果を第3表に示す。

比較例2

負極としてポリアセチレン負極を用いた他は比較例1と全く同じ操作を行った。

結果を第3表に示す。

第 3 表

	過放電時の 負極電位 (V)	放電容量 (mAh/正極1gr)	過放電後の 容量低下 (%)
実施例 13	2.16	148	0
比較例 3	3.82	141	10.4

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の実施例、比較例で用いた電池の構造図を示す。

図の中で各々

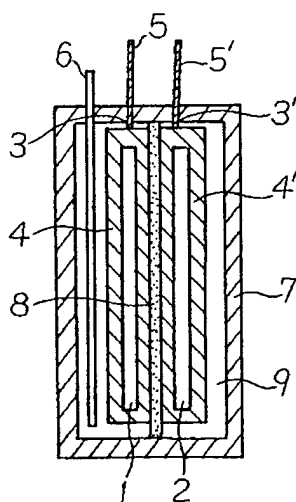
- 1……正極, 2……負極, 3, 3'……集電棒,
4, 4'……SUSネット, 5, 5'……外部電極端子
6……参照極, 7……電池ケース, 8……セパレーター
9……電解液

9……電解液

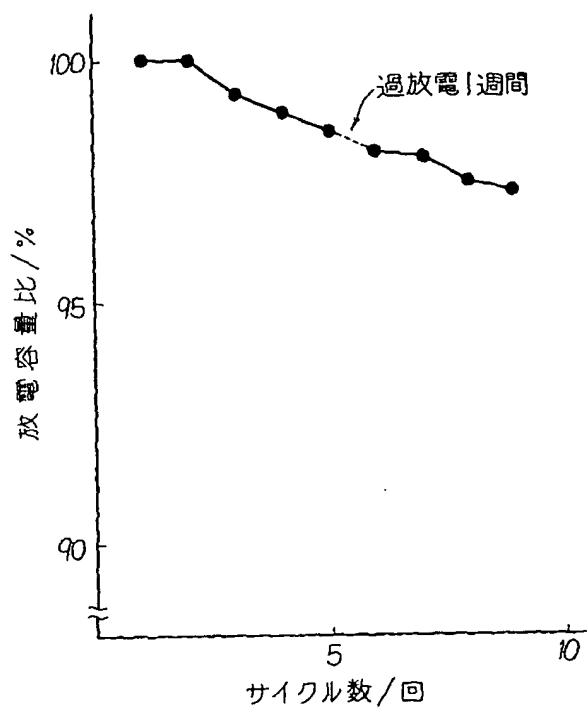
を示す。

第2図及び第4図は本発明の実施例、比較例での過放電評価前後の容量変化を示す。第3図及び第5図は過放電評価中の電位変化を示す。aはセル電圧, bは正極電位, cは負極電位を示す。

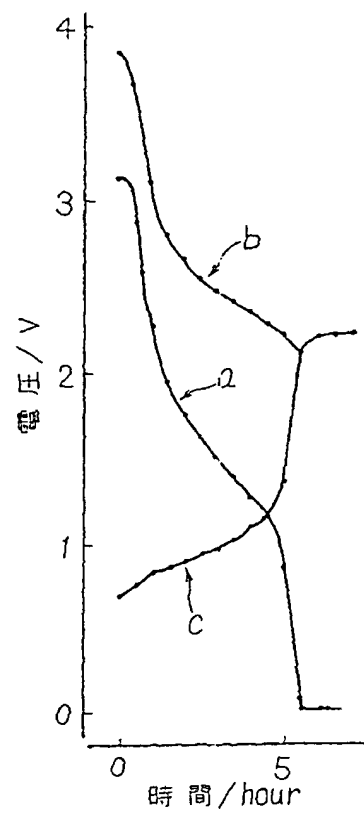
【第1図】



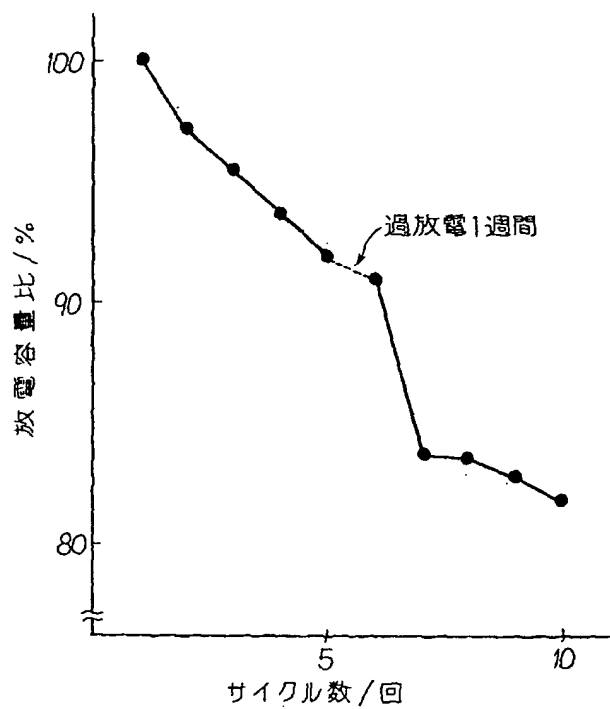
【第2図】



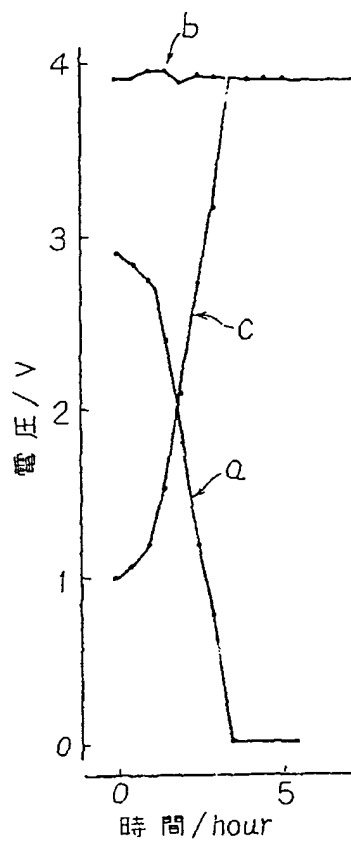
【第3図】



【第4図】



【第5図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭62-90863 (J P, A)
 特開 昭63-314778 (J P, A)
 特開 昭62-172662 (J P, A)
 特開 平1-163969 (J P, A)
 特開 平1-161668 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁷, D B名)
 H01M 4/58
 H01M 10/40
 H01M 4/02

JP 3079382

ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (a kind is expressed M expresses a kind, even if there are few transition metals, and even if there are few non-transition metals, N) x, and y and z are the number of each $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0 \leq z \leq 0.10$, and the value of y shows the total value, when using two or more sorts of transition metals. The nonaqueous rechargeable battery which considers as a positive-electrode main active material, uses a lithium and a copper multiple oxide as a positive-electrode secondary active material, and uses as a negative electrode the matter which can intercalate a lithium ion.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the rechargeable battery excellent in especially the overdischarge property about a new rechargeable battery.

[Description of the Prior Art]

Nonaqueous rechargeable batteries being a high voltage and a high energy consistency compared with a water-solution system cell, and excelling before in self-discharge etc. is expected very much. The high electromotive force beyond 3V is acquired, and extremely, energy density is high and, especially as for the nonaqueous rechargeable battery which uses as positive active material the lithium currently indicated by JP,55-13613,A, JP,62-90863,A, JP,63-299056,A, etc., and transition metals and the multiple oxide which will consist of non-transition metals etc. if it requires further, it is expected very much as a next-generation high performance rechargeable battery. Furthermore, even if the lithium multiple oxide itself has already contained the lithium as ion and it does not necessarily use a metal lithium as a negative-electrode active material as a description at the time of using this multiple oxide as a positive electrode, it also has the description that a fuel cell subsystem can be formed, and it is expected also as a cell excellent also in the field of safety.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Thus, it can be said to be the rechargeable battery which may have a lithium, transition metals, and the property excellent in the cell which used the multiple oxide with non-transition metals for the positive electrode when requiring further.

Usually, even if it carries out overdischarge in the case of the nickel-cadmium battery or lead accumulator which is a native water-solution system rechargeable battery, there is no ***** problem.

On the other hand, if overdischarge is carried out to 0V, however it may charge in the case of a nonaqueous rechargeable battery, it does not return to the condition of a basis.

As this reason, it thinks as follows.

Either the capacity of a positive electrode or the capacity of a negative electrode is exhausted previously, potential is reduced to a partner's discharge potential, or discharging until an electrical potential difference is set to 0V can pull up, and the electrical potential difference as the whole cell is set to 0V. When considering the case

where the capacity of a positive electrode is exhausted previously first discharge is completed, the potential of a positive electrode will be reduced to the potential of a negative electrode. Although ***** is about 1V, if it becomes below the potential to a lithium, even if the inorganic compound generally used as positive active material of a nonaqueous rechargeable battery will cause change to the crystal structure and will charge it again, it stops returning to a basis below a certain potential.

Next, considering the case where the capacity of a negative electrode is exhausted previously, the potential of a negative electrode can be pulled up to the discharge potential of a positive electrode. In this case, although it changes with classes of positive electrode to be used, depending on more than 3V and the case, it can pull up to about 4V to a lithium. In this case, ingredients, such as a negative-electrode charge collector, can material, and lead tab material, will dissolve electrochemically not to mention degradation of a negative-electrode active material. Although that discharge potential is high when the lithium multiple oxide especially expressed with the above-mentioned general formula $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ is used as a positive electrode therefore, it is influenced [this] remarkably. Furthermore, it is also possible to use the matter which the fuel cell subsystem using this lithium multiple oxide as a positive electrode can be assembled in the state of the condition which contained the lithium ion like the above-mentioned at the time of the assembly, i.e., discharge, can deposit a lithium metal in a negative electrode by the initial charge, and can be used as a negative-electrode active material, or can carry out the in hawk rate of the cations, such as a conductive polymer and a carbonaceous ingredient, by the initial charge as other combination, and this serves as a big advantage. therefore, when especially a lithium multiple oxide is used as a positive electrode, the difference of the value of the current efficiency at the time of each initial charge of a positive electrode and a negative-electrode active material will determine a positive electrode and the charge capacity of each negative electrode. Generally, a lithium multiple oxide shows about [the current efficiency] 100% of value at the time of an initial charge, and a usual state is larger than the value of the current efficiency of a negative electrode. this -- this fuel cell subsystem -- negative-electrode capacity -- a rate-limiting charge-and-discharge cycle will be repeated. It means that the potential of a negative electrode can pull up this fact even to the discharge potential of a positive electrode again when the aforementioned overdischarge condition, i.e., cell voltage, is set to 0V. That is, degradation of the cell engine performance will be caused in the case where the latter of said case, i.e., the capacity of a negative electrode, is exhausted previously.

Therefore, this lithium multiple oxide can be used in the state of overdischarge like [the cell using positive active material] other nonaqueous rechargeable batteries, and it becomes the big constraint in the case of cell use.

This invention aims at amelioration of the overdischarge property of a cell of having used this lithium multiple oxide as positive active material.

[The means for solving a technical problem]

In order to solve the above-mentioned trouble, this invention is $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ (a kind is expressed even if there are few transition metals, M). a kind is expressed at least, x, and y and z are the number of each $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0 \leq z \leq 0.10$, and N shows the total value, when [of non-transition metals] the value of y uses two or more sorts of transition metals. Let the nonaqueous rechargeable battery which considers as a

positive-electrode main active material, uses a lithium and a copper multiple oxide as a positive-electrode secondary active material, and uses as a negative electrode the matter which can intercalate a lithium ion be an offer plug.

[For **]

Although either capacity of a positive electrode and a negative electrode will be exhausted previously when overdischarge of the cell is carried out to 0V like the above-mentioned, if nothing copes with it for the aforementioned reason when a lithium multiple oxide is used as positive active material, the capacity of a negative electrode will be exhausted previously, and the aforementioned problem will be caused.

This is produced from imbalance with the amount of intercalation compound formation of the lithium ion burst size by the positive-electrode anode reaction of the lithium multiple oxide at the time of an initial charge, and the conductive polymer by the negative-electrode cathode reaction of this lithium ion and a carbonaceous ingredient like the above.

In order to cancel this imbalance, it can consider making a lithium ion emit also from subactive materials other than a lithium multiple oxide at the time of an initial charge. When the subactive material itself emits a lithium ion, even if it does not have discharge potential or has discharge potential as a property required of this subactive material, what has the potential not more than 2.7V preferably below 3V to a lithium is desirable. this invention persons have a lithium and a copper multiple oxide very useful about various matter as this positive-electrode secondary active material wholeheartedly as a result of examination, and found out bringing about very remarkable effectiveness.

In the lithium multiple oxide shown by the general formula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ used as a positive-electrode main active material by this invention, M expresses a kind that there are few transition metals, and N expresses a kind that there are few non-transition metals. Although especially M is not limited, if the example is shown, Co, nickel, Fe, Mn, V, Mo, etc. are mentioned, and although especially N similarly is not limited, aluminum, In, Sn, etc. will be mentioned. The condition which contained Li ion for the concrete example, If the chemical formula in a discharge condition shows, namely, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{In}_{0.06}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.75}\text{nickel}_{0.23}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.80}\text{nickel}_{0.17}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.85}\text{V}_{0.11}\text{O}_2$, and $\text{LiCo}_{0.83}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_2$ grade are mentioned.

Moreover, the value of x is changed according to a charge condition and a discharge condition, and the range is $0.05 \leq x \leq 1.10$. That is, DIN TAKARESHON of a lithium ion happens by charge, the value of x becomes small, and the value of x amounts to 0.05 in a full charge condition. Moreover, the intercalation of a lithium ion happens by discharge, the value of x becomes large, and the value of x amounts to 1.10 in a full discharge condition.

Moreover, the value of y does not show the total value, when using two or more sorts of transition metals, the value of y is not changed by charge and discharge, but the range of it is $0.85 \leq y \leq 1.00$. When the value of y exceeds less than 0.85 and 1.00, phenomena, such as a fall of cycle nature and a rise of an overvoltage, occur, engine performance sufficient as an active material for rechargeable batteries is not obtained, and it is not desirable.

Moreover, it is the range of $0 \leq z \leq 0.10$, and the basic property as an active material for

rechargeable batteries is spoiled, and the value of z is not desirable, when the value of z exceeds 0.10.

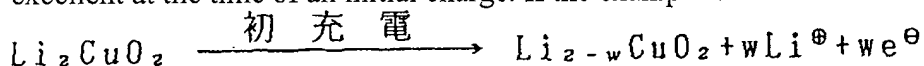
This $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ can be obtained by well-known approach which is in JP,62-90863,A etc. that is, after making Li, M, the oxide of the metal of each N, a hydroxide, a carbonate, a nitrate, an organic-acid salt, etc. mix, it is obtained by calcinating 600-950 degrees C preferably in air and under an oxygen ambient atmosphere in a 700-900-degree C temperature requirement.

The lithium and copper multiple oxide said by this invention are multiple oxides which consist of a lithium and copper as a main constituent, and other elements may be added in the range to which essential structure is not changed.

If the example of a lithium and a copper multiple oxide is shown as an example, LiCuO , Li_2CuO_2 , and Li_3CuO_3 grade are mentioned, and this multiple oxide can be obtained by mixing lithium compounds, such as a lithium carbonate, a lithium hydroxide, and lithium oxide, copper compounds, such as copper carbonate, copper oxide, and copper hydroxide, etc., and calcinating preferably 450 degrees C - 1,200 degrees C in a 600 degrees C - 1,000 degrees C temperature requirement under the conditions of oxygen ambient atmosphere middle arbitration among air.

Although especially the rate of a compounding ratio of $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$, and this lithium and copper multiple oxide that is the main active material here is not restricted, if an overdischarge property and discharge capacity are taken into consideration, it is desirable that a lithium and a copper multiple oxide are below 40 weight sections more than 1 weight section to the $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ 100 weight section. Furthermore, they are below 20 weight sections more than 5 weight sections more preferably below 25 weight sections more than 5 weight sections.

Although it is not yet clear about the mechanism of action of this lithium and copper multiple oxide, this compound itself has the lithium ion emission capacity which was excellent at the time of an initial charge. If the example of Li_2CuO_2 shows concretely



***** has occurred electrochemically, and although the lithium ion burst size changes with conditions, the value of w reaches the value of 0.8-1.2 by charge with the potential of 4.2V to a lithium. In the characteristic thing, this lithium and copper multiple oxide by which the initial charge was carried out, namely, DIN TAKARESHON was carried out are not ***** (ing) discharge capacity and discharge potential. That is, it is imagined as what is working only as a source of supply of a lithium ion at the time of an initial charge.

Also when the positive-electrode main active material and positive-electrode secondary active material based on a presentation of this invention are used based on this property and it is set to 0V at the time of overdischarge, i.e., cell voltage, for the aforementioned reason, although negative-electrode potential changes with conditions, it is held in the range which is 1.5V-3.5V, and an overdischarge property is improved remarkably.

Although especially the negative-electrode active material used by this invention is not limited, carbonaceous ingredients, such as conductive polymer negative electrodes, such as polyacetylene and Poly p-phenylene, pitch system carbon, and a vapor growth carbon fiber, etc. are mentioned.

The effectiveness which was excellent when the matter which can intercalate lithium

ions, such as a carbonaceous ingredient, like the above was used for a negative electrode is demonstrated.

The electrode using the active material of said this invention as a basic component in the case of assembling the nonaqueous rechargeable battery of this invention and also a separator, and nonaqueous electrolyte are mentioned. Although are not limited especially as a separator, and textile fabrics, a nonwoven fabric, a glass cloth, the synthetic-resin fine porosity film, etc. are mentioned, when using a thin film and a large area electrode like the above-mentioned, the synthetic-resin fine porosity film indicated by JP,58-59072,A, especially the polyolefine system fine porosity film are desirable in respect of thickness, reinforcement, and membrane resistance.

Although not limited especially as an electrolyte of nonaqueous electrolyte, if an example is shown, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiPF_6 , LiI , LiAlCl_4 , NaClO_4 , NaBF_4 and NaI , 4 (n-Bu) N^+ClO_4 , 4 (n-Bu) N^+BF_4 , and KPF6 grade will be mentioned.

Moreover, as an organic solvent of the electrolytic solution used, although ether, ketones, lactone, nitril, amines, amides, a sulfur compound, chlorinated hydrocarbons, ester, carbonate, a nitro compound, a phosphoric ester system compound, a sulfolane system compound, etc. can be used, for example, ether, ketones, nitril, chlorinated hydrocarbons, carbonate, and a sulfolane system compound are desirable also among these.

Furthermore, it is annular carbonate preferably.

As these examples of representation, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, an anisole, mono-glyme, an acetonitrile, Propionitrile, 4-methyl-2-pentanone, butyronitrile, Valeronitrile, a benzonitrile, 1,2-dichloroethane, gamma-butyrolactone, Dimethoxyethane, a methyl FORU mate, propylene carbonate, Although ethylene carbonate, vinylene carbonate, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a dimethyl thio formamide, a sulfolane, a 3-methyl-sulfolane, trimethyl phosphate, phosphoric-acid triethyl, these mixed solvents, etc. can be raised It is not necessarily limited to these.

Furthermore, if it requires, a cell is constituted using components, such as a charge collector, a terminal, and an electric insulating plate. Moreover, especially as structure of a cell, although not limited, if it requires further, the gestalt of a positive electrode, a negative electrode, the paper mold cell that used the separator as the monolayer or the double layer when requiring further, a laminating mold cell or a positive electrode, a negative electrode, the cylindrical cell around which the separator was wound in the shape of a roll will be mentioned as an example.

[Effect of the Invention]

The overdischarge property which was the fault of the conventional nonaqueous cell is improved by leaps and bounds, and the cell of this invention has it as noncommercial uses, such as an object for small electronic equipment, and an object for electric vehicles, and an industrial power source. [very useful]

[Example]

Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention in more detail.

Example of manufacture of a lithium and a copper multiple oxide After mixing the 2nd copper of oxidation with a lithium carbonate by the mole ratio of 2:1, Li_2CuO_2 was obtained by calcinating at 940 degrees C in air for 18 hours.

The ball mill ground this Li_2CuO_2 in mean particle diameter of 15micro, and it used for the following examples and the example of a comparison.

Example 1 Use LiCoO_2 as positive active material, and Li_2CuO_2 is used as a positive-electrode secondary active material. Make graphite and acetylene black into an electric conduction agent, and a fluororubber is used as a binder. What was respectively mixed by the weight ratio of LiCoO_2 : Li_2CuO_2 :graphite:acetylene black:fluororubber =100:12:7.5:2.5:2 is considered as a dimethyl amide paste. Use as a positive electrode the sheet which carried out spreading desiccation at aluminum foil, and needle coke powder is used as a negative-electrode active material. The fluororubber was used as the binder, by considering as a dimethylformamide paste what was mixed by the weight ratio of needle coke:fluororubber =95:5, the sheet which carried out spreading desiccation was used as the negative electrode at nickel foil, Li metal was made into the reference pole, and the cell shown in [Fig. 1](#) was manufactured.

In addition, the polypropylene nonwoven fabric was used as a separator 3, and the liquid which adjusted hoe lithium fluoride to the concentration of 1.0M was used for the mixed solvent (volume ratio = 1:1) of propylene carbonate and a butyrolactone as the electrolytic solution.

After charging this cell by constant-voltage 4.2V for 5 hours, it discharged on termination electrical-potential-difference 2.7V conditions by the constant current of 1.0 mA/cm².

After repeating this charge-and-discharge cycle 5 times, the overdischarge shelf test was performed. Namely, the forward negative terminal was left for one week in the state of the short circuit through 5-ohm resistance. The charge-and-discharge cycle in the account condition of Gokami was repeated 5 times. Change of the discharge capacity at this time is shown in [Fig. 2](#) , and the electrical-potential-difference change at the time of overdischarge is shown in [Fig. 3](#) . As for negative-electrode potential, 2.2V were shown,

when the cel electrical potential difference was set to 0V so that clearly from [Fig. 3](#) . The fall of the capacity by this overdischarge test is not seen at all so that clearly from [Fig. 2](#) .

Example 1 of a comparison Used LiCoO_2 as the positive-electrode main active material, made graphite and acetylene black into the electric conduction agent, used the fluororubber as the binder, and the sheet which carried out spreading desiccation was used as the positive electrode at aluminum foil by considering as a dimethylformamide paste what was respectively mixed by the weight ratio of LiCoO_2 :graphite:acetylene black:fluororubber =100:7.5:2.5:2, and also the same cell as an example 1 was manufactured, and same evaluation was performed. A result is shown in the 1st table, [Fig. 4](#) , and [Fig. 5](#) .

When the cel electrical potential difference was set to 0V at the time of overdischarge so that clearly from [Fig. 5](#) , negative-electrode potential was rising to 3.9V. Moreover, capacity was falling sharply by this overdischarge test so that clearly from [Fig. 4](#) .

Examples 2-11 Same actuation was completely performed except having changed as the compounding ratio of LiCoO_2 and Li_2CuO_2 was shown in the 1st table in the example 1. A result is combined and is shown in the 1st table.

第 1 表

※1

	配合比 (重量ベース) $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_2\text{CuO}_2$	過放電時の 負極電位 (V)	容 量 mAh/gr	過放電後の 容量低下 (%)
比較例1	100:0	3.90	149	15.3
実施例2	100:3	3.80	147	8.5
実施例3	100:5	3.71	148	5.3
実施例4	100:8	2.74	146	0
実施例5	100:11	2.20	144	0
実施例6	100:14	2.08	140	0
実施例7	100:17	2.06	103	1.5
実施例8	100:20	2.05	91	1.1
実施例9	100:30	2.02	60	0.8
実施例10	100:40	2.00	53	0.5
実施例11	100:50	1.86	28	1.4

※1 正極1gr当りの放電容量 (2.7Vcut 時)

Example 12 The completely same actuation was performed except having used $\text{LiCo}_0.97\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ instead of LiCoO_2 in the example 1.

Example 13 The completely same actuation was performed except having used $\text{LiCo}_0.7\text{nickel}_{0.3}\text{O}_2$ instead of LiCoO_2 in the example 1.

A result is shown in the 2nd table.

第 2 表

	過放電時の 負極電位 (V)	放電容量 (mAh/正極1gr)	過放電後の 容量低下
実施例 12	2.15	153	0
実施例 13	2.23	123	0

Example 14 The polyacethylene negative electrode was used as a negative electrode, and also the completely same actuation as an example 1 was performed. The method of preparation of a polyacethylene negative electrode is as follows.

Toluene 50ml was taken to the glassware of 800ml of content volume under N₂ ambient atmosphere, tetrabutoxytitanium 6ml and triethylaluminum 10ml were added, and the catalyst was prepared. The inside of a system after cooling a container at -78 degrees C was exhausted, catalyst liquid was applied to the container wall surface, and acetylene gas was introduced. Film-like polyacethylene generated on the wall surface immediately, and the inside of an after [15 minute neglect] system was exhausted. After after [washing] 0.5N-HCl-MeOH washed 5 times with toluene, it dried and took out.

It used, after heat-treating this film-like polyacethylene for 5 seconds at 250 degrees C.

A result is shown in the 3rd table.

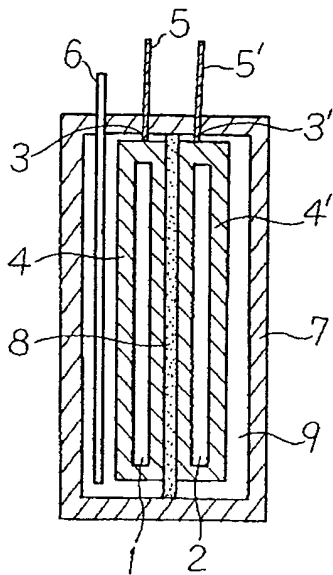
Example 2 of a comparison The polyacethylene negative electrode was used as a negative electrode, and also the completely same actuation as the example 1 of a comparison was performed.

A result is shown in the 3rd table.

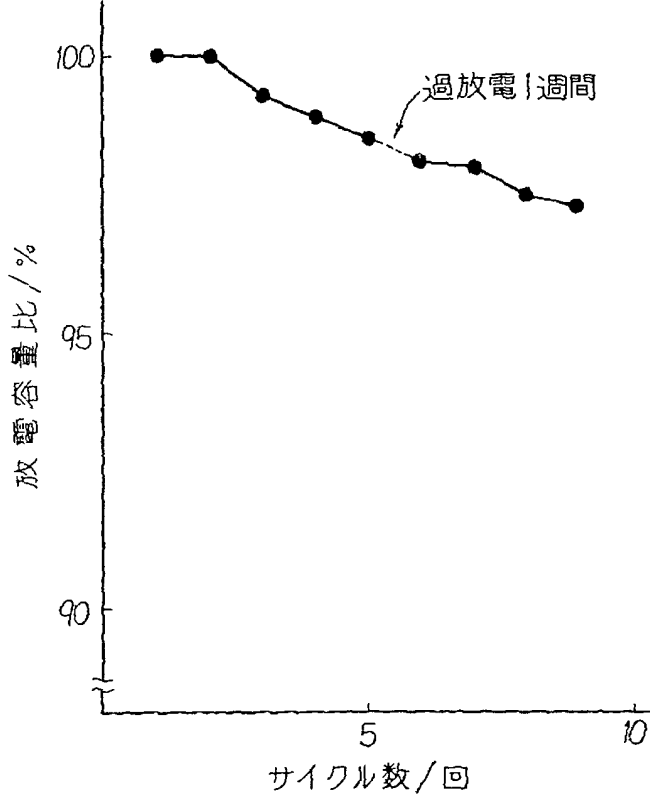
第 3 表

	過放電時の 負極電位 (V)	放電容量 (mAh/正極1gr)	過放電後の 容量低下 (%)
実施例 13	2.16	148	0
比較例 3	3.82	141	10.4

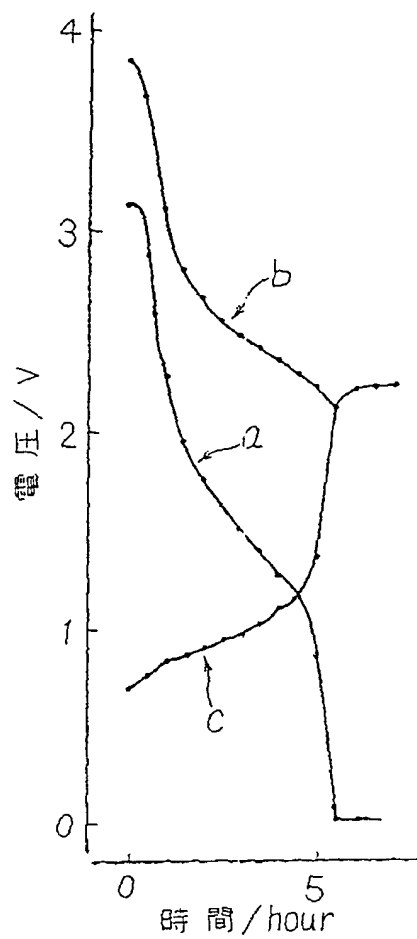
Drawing 1



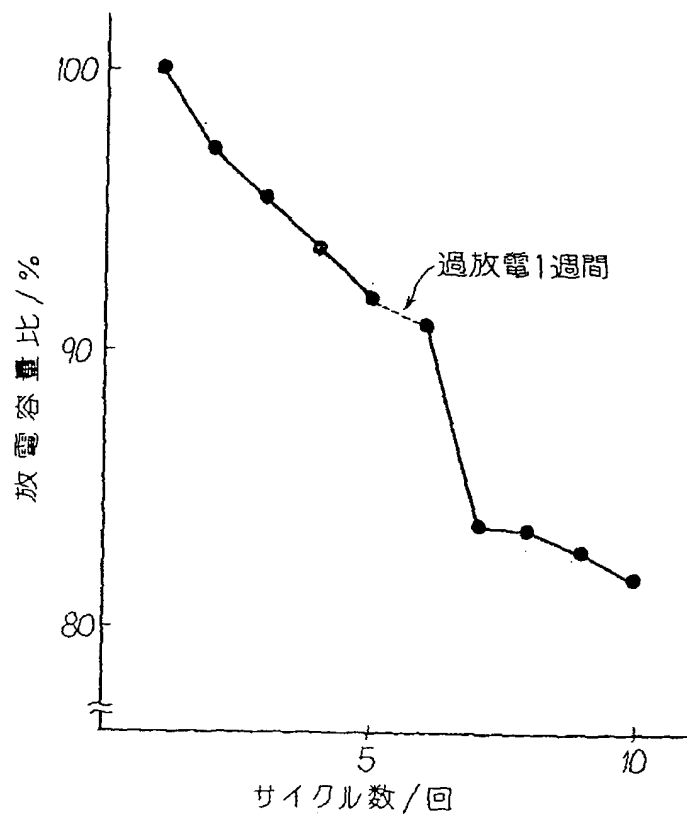
Drawing 2



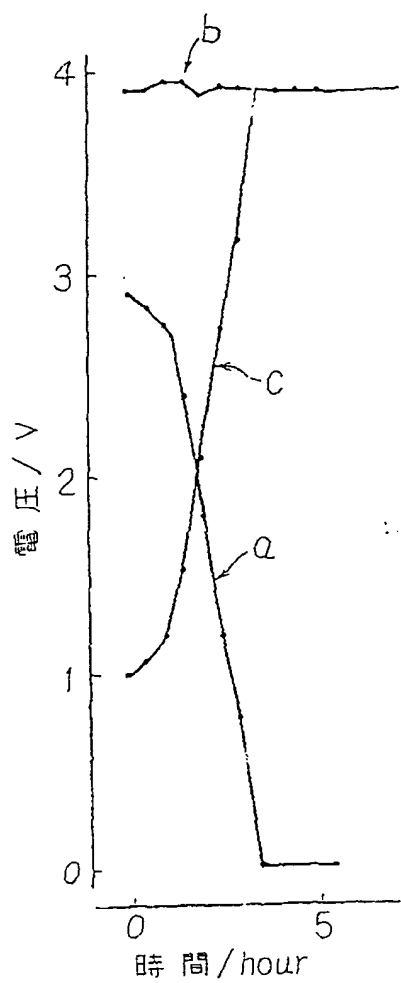
Drawing 3



Drawing 4



Drawing 5



電圧 / V

時間 / hour

THIS PAGE BLANK (USPTO)